# Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/003490

International filing date: 02 March 2005 (02.03.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP

Number: 2004-059633

Filing date: 03 March 2004 (03.03.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 02 June 2005 (02.06.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in

compliance with Rule 17.1(a) or (b)



# 日本国特許庁 JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日

Date of Application: 2004年 3月 3日

出 願 番 号

 Application Number:
 特願2004-059633

バリ条約による外国への出願 に用いる優先権の主張の基礎 となる出願の国コードと出願 番号

The country code and number of your priority application, to be used for filing abroad under the Paris Convention, is JP2004-059633

出 願 人

Applicant(s):

三菱製紙株式会社

新光電気工業株式会社

2005年 5月20日

特許庁長官 Commissioner, Japan Patent Office i) [1]



【書類名】 特許願 【整理番号】 0 6 P 1 7 4 1 - 0 1 【提出日】 平成16年3月3日 【あて先】 特許庁長官殿 【国際特許分類】 H05K 3/00【発明者】 【住所又は居所】 東京都千代田区丸の内3丁目4番2号三菱製紙株式会社内 【氏名】 入沢 宗利 【発明者】 【住所又は居所】 東京都千代田区丸の内3丁目4番2号三菱製紙株式会社内 【氏名】 相澤 和佳奈 【発明者】 【住所又は居所】 東京都千代田区丸の内3丁目4番2号三菱製紙株式会社内 【氏名】 小室 豊一 【発明者】 【住所又は居所】 長野県長野市小島田町80番地新光電気工業株式会社内 深瀬 克哉 【氏名】 【発明者】 【住所又は居所】 長野県長野市小島田町80番地新光電気工業株式会社内 【氏名】 酒井 豊明 【特許出願人】 【識別番号】 000005980 【氏名又は名称】 三菱製紙株式会社 【代表者】 佐藤 健 【特許出願人】 【識別番号】 000190688 【氏名又は名称】 新光電気工業株式会社 【代表者】 茂木 淳一 【手数料の表示】 【予納台帳番号】 005289 【納付金額】 21,000円 【提出物件の目録】 【物件名】 特許請求の範囲 【物件名】 明細書 【物件名】 図面 1

【物件名】

要約書

# 【書類名】特許請求の範囲

#### 【請求項1】

表面および貫通孔および/または非貫通孔の内壁に金属導電層を有する絶縁性基板または絶縁性フィルムの表面に、第一樹脂層を形成する工程、第一樹脂層表面を一様に帯電させて、孔上の第一樹脂層と表面金属導電層上の第一樹脂層とに電位差を誘起させる工程、該電位差を利用して表面金属導電層上の第一樹脂層上に第二樹脂層を形成する工程、孔上の第一樹脂層を除去する工程、貫通孔および/または非貫通孔の内壁に第三樹脂層を形成する工程、第二樹脂層を除去する工程、第一樹脂層を除去する工程を含むことを特徴とする回路基板の製造方法。

# 【請求項2】

表面および貫通孔および/または非貫通孔の内壁に金属導電層を有する絶縁性基板または絶縁性フィルムの表面に、第一樹脂層を形成する工程、第一樹脂層表面を一様に帯電させて、孔上の第一樹脂層と表面金属導電層上の第一樹脂層とに電位差を誘起させる工程、該電位差を利用して表面金属導電層上の第一樹脂層上に第二樹脂層を形成する工程、孔上の第一樹脂層を除去する工程、貫通孔および/または非貫通孔の内壁に第三樹脂層を形成する工程、第二樹脂層を除去する工程、第一樹脂層を除去する工程、表面金属導電層上に光架橋性樹脂層を設ける工程、回路形成部に相当する部分の光架橋性樹脂を架橋する工程、回路未形成部に相当する未反応光架橋性樹脂層を除去する工程、露出した金属導電層をエッチングする工程、第三樹脂層および光架橋性樹脂層を除去する工程を含むことを特徴とする回路基板の製造方法。

# 【請求項3】

貫通孔および/または非貫通孔の内壁に第三樹脂層を形成する工程、第二樹脂層を除去する工程、第一樹脂層を除去する工程を順に行うことを特徴とする請求項1または2記載の回路基板の製造方法。

# 【請求項4】

貫通孔および/または非貫通孔の内壁に第三樹脂層を形成する工程、第二樹脂層および 第一樹脂層を同時に除去する工程を順に行うことを特徴とする請求項1または2記載の回 路基板の製造方法。

#### 【請求項5】

第二樹脂層を除去する工程、貫通孔および/または非貫通孔の内壁に第三樹脂層を形成する工程、第一樹脂層を除去する工程を順に行うことを特徴とする請求項1または2記載の回路基板の製造方法。

【書類名】明細書

【発明の名称】回路基板の製造方法

【技術分野】

 $[0\ 0\ 0\ 1\ ]$ 

本発明は、貫通孔および/または非貫通孔を有する回路基板の製造方法に関する。

# 【背景技術】

[00002]

近年の電子機器の小型、多機能化に伴い、回路基板も高密度化や配線パターンの微細化が進められており、そのような条件を達成する手段としては、回路基板の多層化が挙げられる。図25で示したように、複数の配線層を積層して形成した回路基板は、一般にスルーホール9、バイアホール10、インタースティシャルバイアホール16と呼ばれる、内壁を金属導電層で被覆したあるいは充填した貫通孔、非貫通孔(以下、孔)といった細孔を通じて各層間の導通が行われている。

[0003]

図26は、孔を上部から見た概略図である。孔17の周囲にランド18と呼ばれる金属 導電層が形成されている。ランドは角形、円形、楕円形、異形等、種々の種類があるが、 占有面積あるいは設計面の使いやすさから、円形を用いることが多い。高密度化に対応す るためには、ランドレスもしくは狭小ランド幅の孔が必要とされている。

 $[0\ 0\ 0\ 4\ ]$ 

回路基板を製造する方法は、サブトラクティブ法、アディティブ法、セミアディティブ法等がある。最も一般的な方法はサブトラクティブ法である。サブトラクティブ法では、表面および貫通孔または/非貫通孔の内部に金属導電層を有する絶縁性基板または絶縁性フィルム(図29)の回路部に相当する部分にエッチングレジスト層を設け(図30)、露出している非回路部の金属導電層をエッチング除去し(図31)、不要なエッチングレジスト層を除去して回路を形成する(図32)。

[0005]

サブトラクティブ法により回路基板を製造する場合、予め孔内部に設けた金属導電層をエッチングレジスト層で保護し、エッチング工程において、孔内部の金属導電層が除去されないようにする必要がある。ネガ型(光架橋型)ドライフィルムフォトレジストを用いてエッチングレジスト層を形成する場合には、孔およびランド部を露光して架橋したドライフィルムフォトレジストで孔に蓋をするテンティング方法で、孔内部にエッチング液が入らないようにして、孔内部の金属導電層を保護する。

[0006]

テンティング方法で孔を保護する場合、孔の穴開け加工や露光工程の位置合わせが重要であり、特に、高密度回路基板で要求されるランドレスおよび狭小ランド幅の孔では、非常に高い位置合わせ精度が必要となる。つまり、図27(b)に示したように、広大ランド幅の場合に、Xの距離だけ位置ずれが発生したとしても、孔上に完全にレジストの蓋を形成できるが、図27(a)に示したように、狭小ランド幅の場合には、孔とランドが記聞距離Xだけずれると、ランドが孔部分から切れ、エッチング液が孔内に浸入してしまい、導通不良となる問題が発生する。しかし、穴開け加工の精度、基板の伸縮、露光用フォトマスクの寸法変化等が原因となって、位置合わせ精度には限界があるのが実情である。また、高密度回路基板上に形成される孔の径は多種類で、孔数も極めて多いため、全ての孔に対して精確に位置合わせを行うことは非常に困難である。したがって、高密度回路基板に対して精確に位置合わせを行うことは非常に困難である。したがって、高密度回路基板に対して特殊に対して、カンド幅の孔が求められているにもかかわらず、テンティングが確実に行われるためには、ランド幅を大きく設計しなくてはならないという問題が発生している(例えは、特許文献1、2参照)。

 $[0\ 0\ 0\ 7\ ]$ 

エッチングレジスト層を形成する方法として、電着フォトレジストが知られている。これは、図28に示したように電着塗装法によって孔内壁を含む金属導電層上に一様に電着フォトレジスト層を設け、次に、フォトマスクを介して露光し、現像することで、エッチ

ングレジスト層を設ける方法である。

#### [0008]

電着フォトレジストでは、ネガ型(光架橋型)とポジ型(光分解型)がある。ネガ型( 光架橋型)の場合は、露光してフォトレジストを架橋させる必要があるが、スルーホール 9の孔内を露光できず、内部の電着フォトレジストを完全に架橋することができないため 、エッチングレジスト層として使用することができない。

# [0009]

バイアホール 1 0 ではランドの無いバターンのみのフォトマスクを用いて、ランドレスの孔を形成することができるが、孔内部の金属導電層を完全に保護できないという問題がある。また、狭小ランド幅の孔を製造する場合、ランド部を露光するように設計されたフォトマスクを使用するが、上述のネガ型(光架橋型)ドライフィルムフォトレジストで説明したのと同様に、位置合わせ精度の問題があるため、ランドの位置が図 2 7 (a)に示したようにずれてしまうという問題があり、全ての外周に渡って狭小ランドが存在する孔を形成することはできず、孔内部の金属導電層を完全に保護できないという問題もある。したがって、ランド幅を大きくしなければならず、ランドの狭小化に対応できないという問題がある。

#### $[0\ 0\ 1\ 0\ ]$

一方、ポジ型(光分解型)電着フォトレジストの場合は、孔内部は露光する必要が無いので、ランドの無いバターンのみのフォトマスクを用いて、ランドレスの孔を形成する手段として有効であると言われている。円柱形状のスルーホール9では光が侵入しないために、孔内壁のポジ型(光分解型)フォトレジスト層を保護することは可能である。しかし、テーバー形状のバイアホール10では、部分的に光が侵入するため、孔の内壁および底面全てのエッチングレジスト層を残存させることができないという問題があった。したがって、スルーホールとバイアホールが共存している回路基板の場合、回路基板に存在する全ての孔における内部金属導電層を保護することは不可能であった。

## $[0\ 0\ 1\ 1\ ]$

また、ポジ型(光分解型)電着フォトレジストを用いて狭小ランド幅の孔を製造する場合、ランド部を遮光するように設計されたフォトマスクを使用するが、上述のネガ型(光架橋型)ドライフィルムフォトレジストで説明したのと同様に、位置合わせ精度の問題があるため、ランドの位置が図27(a)に示したようにずれてしまうという問題がある。スルーホール9では孔内に光が入らないため、位置ずれがあっても孔内部の金属導電層を保護することができるが、全ての外周に渡って狭小ランドが存在する孔を形成することができず、バイアホール10では、孔内が露光されてしまうため、孔内部の金属導電層を完全に保護できないという問題もある。したがって、ランド幅を大きくしなければならず、ランドの狭小化に対応できないという問題がある。

# [0012]

【特許文献1】特開平3-236956号公報

【特許文献 2 】 特開平 7 -- 7 2 6 5 号公報

#### 【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

#### $[0\ 0\ 1\ 3]$

本発明の課題は、回路基板の高密度化のために要求されているランドレスや狭小ランド幅の孔に対応した、位置合わせ精度の許容範囲が広い回路基板の製造方法を提供することにある。

#### 【課題を解決するための手段】

#### $[0\ 0\ 1\ 4]$

本発明者らは、この課題を解決するため研究を行った結果、第一の形態として、表面および貫通孔および/または非貫通孔の内壁に金属導電層を有する絶縁性基板または絶縁性フィルムの表面に、第一樹脂層を形成する工程、第一樹脂層表面を一様に帯電させて、孔上の第一樹脂層と表面金属導電層上の第一樹脂層とに電位差を誘起させる工程、該電位差

を利用して表面金属導電層上の第一樹脂層上に第二樹脂層を形成する工程、孔上の第一樹脂層を除去する工程、貫通孔および/または非貫通孔の内壁に第三樹脂層を形成する工程、第二樹脂層を除去する工程、第一樹脂層を除去する工程を含むことを特徴とする回路基板の製造方法を見出した。

# $[0\ 0\ 1\ 5]$

また、第二の形態として、表面および貫通孔および/または非貫通孔の内壁に金属導電層を有する絶縁性基板または絶縁性フィルムの表面に、第一樹脂層を形成する工程、第一樹脂層表面を一様に帯電させて、孔上の第一樹脂層と表面金属導電層上の第一樹脂層とに電位差を誘起させる工程、該電位差を利用して表面金属導電層上の第一樹脂層上に第二樹脂層を形成する工程、孔上の第一樹脂層を除去する工程、貫通孔および/または非貫通孔の内壁に第三樹脂層を形成する工程、第二樹脂層を除去する工程、第一樹脂層を除去する工程、表面金属導電層上に光架橋性樹脂層を設ける工程、回路形成部に相当する部分の光架橋性樹脂を架橋する工程、回路未形成部に相当する未反応光架橋性樹脂層を除去する工程、露出した金属導電層をエッチングする工程、第三樹脂層および光架橋性樹脂層を除去する工程を含むことを特徴とする回路基板の製造方法を見出した。

#### 【発明の効果】

# $[0\ 0\ 1\ 6]$

本発明の回路基板の製造方法では、第一樹脂層の帯電特性を利用して、貫通孔および/または非貫通孔内部の金属導電層の保護を行う。空気や絶縁性基板等の絶縁層上に設けられた第一樹脂層とに対し、同一条件の下で帯電処理を施した場合、絶縁層上に設けられた第一樹脂層上の帯電位の絶対値が、金属導電層上に設けられた第一樹脂層上の絶対値よりも大きくなる。この帯電位差を静電潜像と見なし、電着法等の手段によって金属導電層上に形成された第一樹脂層上にのみ第二樹脂層を設け、該第二樹脂層をレジストとして孔部の第一樹脂層を除去することで、精確かつ選択的に孔内部および孔周囲の金属導電層を露出させることができる。

## $[0\ 0\ 1\ 7\ ]$

本発明の回路基板の製造方法では、第二樹脂層をレジストとした孔部の第一樹脂層の除去工程で、第一樹脂層除去量を制御することで、図15~17に示したように、任意にランド幅を調整することができる。また、この方法によると、孔のランドは図26のように、均一な幅を有するものとなる。

#### [0018]

本発明の回路基板の製造方法では、孔内部および孔周囲の金属導電層を露出させた後、電着法等の手段で、この露出した金属導電層上に第三樹脂層を設ける。第三樹脂層を設けるには、例えば水系電着法で金属導電層上に選択的に第三樹脂層を設ける方法を用いることができる。また、孔内部および孔周囲の金属導電層を露出させた後、表面に対してコロナ帯電処理等の手段を施すと、第二樹脂層表面が帯電し、露出した金属導電層は帯電位ゼロの状態となる(図18)。この帯電位差を静電潜像と見なし、金属導電層上にのみ選択的に第三樹脂層を設ける方法を用いることもできる。第三樹脂層を設けた後、第一樹脂層を除去することで、孔およびランド部の金属導電層上にのみ第三樹脂層が設けられた状態を得ることができる。

# $[0\ 0\ 1\ 9\ ]$

このように、本発明の回路基板の製造方法では、帯電工程、電着法、第一樹脂層除去工程といった位置合わせを必要としない工程のみで、選択的かつ精確に孔およびランド部にエッチングレジスト層を形成することができ、かつランド幅も任意に制御できるという秀逸な効果をもたらす。

#### [0020]

本発明回路基板の製造方法において、第一の形態で得られた表面および貫通孔および/または非貫通孔の内壁に金属導電層を有し、かつ孔およびランド部に相当する金属導電層上に第三樹脂層が設けられた絶縁性基板または絶縁性フィルムに対し、例えば、公知のフォトファブリケーション法、スクリーン印刷法、インクジェット法で表面金属導電層上に

エッチングレジスト層を設け、不要な金属導電層をエッチング除去し、第三樹脂層およびエッチングレジスト層を除去することで、回路基板を製造することができる。この場合、表面金属導電層上にエッチングレジスト層を設ける前に、ランドおよび孔内部の金属導電層は第三樹脂層で被覆されている。つまり、フォトファブリケーション法、スクリーン印刷法、インクジェット法でランド部を形成する必要が無いので、これらの工程時における位置合わせの許容範囲が広がるという秀逸な効果をもたらす。

#### 【発明を実施するための最良の形態】

#### $[0\ 0\ 2\ 1]$

以下、本発明の回路基板の製造方法について詳細に説明する。貫通孔を例にとって説明するが、非貫通孔でも以下に説明するのと同様の方法で、回路基板を製造することができる。また、スルーホールとバイアホールが共存しているようなビルドアップ基板であっても同様な方法で製造することができる。

# [0022]

まず、本発明の第一の形態を説明する。図1に示した表面および孔4の内壁に金属導電層12を有する絶縁性基板1に、孔4を塞いで、テンティングとなるように、第一樹脂層5を貼り付ける(図2)。表面および孔4の内壁に金属導電層12を有する絶縁性基板または絶縁性フィルムとしては、例えば、両面に金属導電層2を張り合わせた絶縁性基板1に孔4を開け、次いで無電解めっき処理および電解めっき処理等の手段により、孔4内および表面上に金属導電層3を設けたもの(図29)を使用することができる。

#### [0023]

次に、コロナ帯電処理等の手段により、第一樹脂層 5 表面を略一様に正または負に帯電させる。このとき、孔4上の第一樹脂層 5 と金属導電層 1 2 上の第一樹脂層 5 では、電位差が発生する(図3)。図3においては、正帯電の場合を表し、帯電位の値の大小を文字の大きさで表した。印加条件を一定にした場合、金属導電層 1 2 上の第一樹脂層 5 よりも、孔4 上、つまり空気上の第一樹脂層 5 の方が、帯電位の絶対値が大きくなるという現象が発生する。続いて、その電位差を利用して、電着法等の手段によって表面金属導電層上の第一樹脂層 5 上にのみ、第二樹脂層 6 を形成する(図4)。さらに、第一樹脂層用現像液によって、第二樹脂層が形成されていない孔4 上の第一樹脂層 5 のみを除去する(図5)。図15~17に示したように、第一樹脂層の除去量を調整することで、所望のランド幅を有する回路バターンを形成することができる。

#### [0024]

次に、孔内部および孔周辺部の金属導電層上に第三樹脂層 7 を形成し(図 6 )、第二樹脂層 6 および第一樹脂層 5 を除去すると、孔内部および孔周辺部のみ第三樹脂層 7 で被覆された状態(図 7 )を得ることができる。第二樹脂層 6 および第一樹脂層 5 は、同時に除去しても良いし、第二樹脂層 6 を除去した(図 9 )後に第一樹脂層 5 を除去(図 7 )しても良い。また、孔内部および孔周辺部の金属導電層上に第三樹脂層 7 を設けるに先立ち、第二樹脂層 5 6 を除去し(図 8 )、次いで第三樹脂層 7 を設けた後(図 9 )、第一樹脂層 5 を除去(図 7 )することもできる。

# [0025]

表面および貫通孔および/または非貫通孔の内壁に金属導電層を有し、かつ孔およびランド部に相当する金属導電層上に第三樹脂層が設けられた絶縁性基板または絶縁性フィルム(図7)に対し、例えば、フォトファブリケーション法、スクリーン印刷法、インクジェット法で表面金属導電層上にエッチングレジスト層を設けることができる。このようなエッチングレジスト層を設ける方法としては、「プリント回路技術便覧」(社団法人日本プリント回路工業会編、1987刊行、日刊工業新聞社刊)、特開平5-338187号公報、特開2002-16343号公報、特許3281476号公報、特許3281486号公報、特開2002-23470号公報等に記載されている。

#### [0026]

本発明の回路基板の製造方法における第二の形態は、フォトファブリケーション法の一

つである光架橋性樹脂層を用いて、表面金属導電層上にエッチングレジスト層を設ける。表面および貫通孔および/または非貫通孔の内壁に金属導電層を有し、かつ孔およびランド部に相当する金属導電層上に第三樹脂層が設けられた絶縁性基板または絶縁性フィルム(図7)に対し、光架橋性樹脂層8を設ける(図10)。次に、回路形成部を露光して光架橋性樹脂層を架橋させ(図11)、未反応の光架橋性樹脂層を除去した後(図12)、露出した非回路部に相当する金属導電層12をエッチング除去し(図13)、不要になったエッチングレジスト層を除去して、回路基板を製造する(図14)。

#### $[0\ 0\ 2\ 7]$

本発明の回路基板製造方法に係わる表面および貫通孔または/および非貫通孔の内壁に金属導電層を有する絶縁性基板または絶縁性フィルムとしては、絶縁性基板または絶縁性フィルムに金属導電層を張り合わせた積層板に孔を設けた後、めっき処理により孔内部を含む積層板表面に金属導電層を設けた形態、絶縁性基板または絶縁性フィルムに孔を設けた後、めっき処理により孔内部を含む表面に金属導電層を設けた形態等を使用することができる。絶縁性基板または絶縁性フィルムとしては、紙基材フェノール樹脂やガラス基材エポキシ樹脂の基板、ポリイミドフィルム、液晶高分子フィルム等を使用することができる。金属導電層としては、金、銀、銅等の金属を使用することができる。これらの例は「ブリント回路技術便覧」(社団法人日本プリント回路工業会編、1987刊行、日刊工業新聞社刊)に記載されている。

# [0028]

本発明に係わる第一樹脂層としては、回路形成用基板へ熱圧着し、孔部に対してテンティングするように熱圧着可能で、かつ第一樹脂層現像液に対して溶解性を有しているものであれば、特に限定されるものではない。具体的に例を挙げれば、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂、フェノール樹脂、ノボラック樹脂、スチレンとマレイン酸エステル共重合体、酢酸ビニル樹脂、安息香酸ビニル樹脂等からなるフィルムやそれら樹脂に酸性基を導入したアルカリ水溶液に溶解するフィルム、ボリエチレングリコールやボリビニルアルコール等の水溶性フィルム等の非感光性フィルムが挙げられる。また、回路基板製造用のネガ型ドライフィルムフォトレジスト等があげられ、具体的には、例えばデュボレ MRCドライフィルム株式会社のリストン、日立化成工業株式会社のフォテック、旭化水株式会社のサンフォート等を使用することができる。本発明に係わる第一樹脂層は、キャリアーフィルム(ポリエチレンテレフタレート等)と保護フィルム(ポリエチレン等)の間にはさまれている3層の構成であれば、保存や貼り付けの際に好適である。ブロッキングが問題にならなければ保護フィルムを使用しない2層構造のものでもよい。

#### [0029]

第一樹脂層を表面金属導電層に貼り付ける方法は、第一樹脂層にムラや波打ちを生じさせることなく、貼り付け面に空気やゴミを混入することなく、第一樹脂層を設けることができれば、何れの方法であっても良い。例えば、プリント基板用の熱ゴムロールを圧力で押し当てて熱圧着する装置を用いる。

#### [0030]

第一樹脂層表面を一様に帯電させる方法は、従来からコロトロン方式及びスコロトロン方式等の非接触帯電方法、また導電ロール帯電等の接触帯電方法が知られており何れの方式を採用しても良い。また、第三樹脂層を設ける際に、第二樹脂層もしくは第一樹脂層表面を帯電させる場合にも、同様の方式を用いることができる。

#### $[0\ 0\ 3\ 1]$

本発明に係わる第一樹脂層用現像液とは、第一樹脂層を溶解する溶液であり、使用する第一樹脂層の組成に見合った現像液を用いる。現像液によって、孔上の第一樹脂層を除去し、孔上のみを開口する。第一樹脂層現像液は、第二樹脂層が不溶性であるか、または、多少第二樹脂層を溶解する条件であっても、第一樹脂層を膜厚分だけ溶解する条件(つまり、開口部を形成する工程において、第二樹脂層が膨潤および形状の変化が発生しない条件)のある液であればいずれであってもよい。第一樹脂層にアルカリ可溶性の樹脂を用いた場合には、アルカリ水溶液が有用に使用され、例えば、ケイ酸アルカリ金属塩、アルカ

リ金属水酸化物、リン酸および炭酸アルカリ金属塩、リン酸および炭酸アンモニウム塩等の無機塩基性化合物の水溶液、エタノールアミン類、エチレンジアミン、プロバンジアミン類、トリエチレンテトラミン、モルホリン等の有機塩基性化合物等を用いることができる。これら水溶液は、第二樹脂層の溶解性を制御するため、濃度、温度、スプレー圧等を調整する必要がある。現像液によって開口した後には、水洗や酸処理によって現像の進行を停止する。

# [0032]

本発明に係わる第二樹脂層は、第一樹脂層を溶解する現像液に対して不溶性または難溶性であり、電着塗装可能な電荷を有する樹脂であればいずれであってもよい。第二樹脂層の成分は、たとえば、水溶性電着樹脂や電子写真に使用する湿式トナー樹脂を使用することができる。水溶性電着樹脂としては、適当な酸価を有する高分子を主成分とし、有機でまン等で中和されて、水分散性樹脂となり、水中において巨大な帯電したコロイド粒子形成して成るものがある。電子写真に使用する湿式トナー樹脂の成分としては、電気絶性の液体中に分散された樹脂粒子が挙げられ、樹脂粒子の具体的な例は、アクリル樹脂、塩化ビニル樹脂、塩化ビニルデン樹脂、ポリビニルブチラールの様なビニル樹脂、ポリスチレン、ポリエチレン、ポリブロビレンおよびその塩化物、ポリエチレンテレフタレートやポリエチレン、ポリブロビレンおよでの塩化物、ポリエチレンテレフタレートやポリエチレンイソフタレート等のポリエステル樹脂、ポリエチレンイソフタレート等のポリエステル樹脂、ポリエチレンイステル樹脂、ボリース等のポリエステル樹脂、ボリエチレンイソフタレート等のポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、ビニル変性アルキッド樹脂、ゼラチン、カルボキシメチルセース等でき、カルエステル誘導体等が挙げられる。粒子には電荷制御剤を含有させることができ、荷電は、第一樹脂層の帯電極性に応じて正、負を使い分ける必要がある。

# [0033]

第二樹脂層の形成方法は、孔上の第一樹脂層と、表面金属導電層上の第一樹脂層の電位差を利用して、孔上を除く一面に電着法によって、第二樹脂層を形成できる。この際、孔上の電荷によって塗装液が電荷的に反発し塗布されないことになる。塗装装置には、必要に応じ電極をもうけ、適正な電界を印加する。孔上の第一樹脂層上には第二樹脂が電着せず、表面金属導電層上の第一樹脂層上には第二樹脂が十分な膜厚をもって付着するように、粒子の電荷および電極の電位の条件をコントロールする。第二樹脂層の除去方法は、第一樹脂層上から速やかに除去できれば、いずれであっても良いが、例えば、有機溶剤、アルカリ水溶液、水溶液を使用する方法、テーブ剥離や研磨する方法等がある。第一樹脂層と第二樹脂層をこの順で除去する場合、第二樹脂層の除去には上述の第一樹脂層用現像液を使用することができる。

#### $[0\ 0\ 3\ 4]$

本発明に係わる第三樹脂層は、第一樹脂層除去液、第二樹脂層除去液および金属導電層エッチング液に不溶性もしくは難溶性の樹脂を含有する。第三樹脂層も、電着法によって形成することが好ましい。電着方法としては、金属導電層上に選択的に付着させることが可能な水系電着法を用いることができる。もしくは、図18や図19のように、表面の第一樹脂層もしくは第二樹脂層を帯電させておいて、帯電していない孔内および/または孔周囲の金属導電層上に第三樹脂層を設けることができる反転現像法を用いることが好ましい。反転現像法を行う際には、適正な電界を印加する。金属導電層上に第三樹脂が十分な膜厚をもって付着するように、粒子の電荷および電極の電位の条件をコントロールする。

#### [0035]

本発明に係わる第三樹脂層の成分は、たとえば、水溶性電着樹脂や電子写真に使用する湿式トナー樹脂を使用することができる。水溶性電着樹脂としては、適当な酸価を有する高分子を主成分とし、有機アミン等で中和されて、水分散性樹脂となり、水中において巨大な帯電したコロイド粒子を形成して成るものがある。電子写真に使用する湿式トナー樹脂の成分としては、電気絶縁性の液体中に分散された樹脂粒子が挙げられ、樹脂粒子の具体的な例は、アクリル樹脂、酢酸ビニル樹脂、塩化ビニル樹脂、塩化ビニリデン樹脂、ポリビニルブチラールの様なビニルアセタール樹脂、ポリスチレン、ポリエチレン、ポリプロピレンおよびその塩化物、ポリエチレンテレフタレートやポリエチレンイソフタレート等のポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、ビニル変性アルキッド樹脂、ゼラチン、カルボ

キシメチルセルロース等のセルロースエステル誘導体等が挙げられる。粒子には電荷制御 剤を含有させることができ、荷電は、第一樹脂層もしくは第二樹脂層の帯電極性に応じて 正、負を使い分ける必要がある。

#### [0036]

本発明に係わる光架橋性樹脂層としては、一般的に使用されている回路基板製造用のネガ型(光架橋型)ドライフィルムフォトレジストがあげられる。以下に例を挙げるが、本発明の趣旨と異ならない限り何れの光架橋性樹脂であっても適用可能である。例えば、カルボン酸基を含むバインダーポリマー、光重合性の多官能モノマー、光重合開始剤、溶剤、その他添加剤からなるネガ型の感光性樹脂組成物が使用できる。それらの配合比率は、感度、解像度、硬度、テンティング性等の要求される性質をいかにバランスをとるかで決定される。これらの例は「フォトポリマーハンドブック」(フォトポリマー懇話会編、1989年刊行、(株)工業調査会刊)や「フォトポリマー・テクノロジー」(山本亜夫、永松元太郎編、1988年刊行、日刊工業新聞社刊)等に記載されている。市販品としては、例えばデュポンMRCドライフィルム株式会社のリストン、日立化成工業株式会社のフォテック、旭化成株式会社のサンフォート等を使用することができる。

#### [0037]

本発明に係わる光架橋性樹脂層は、熱圧着法で設けることができる。但し、孔部の金属 導電層は第三樹脂層で保護されているので、孔部をテンティングする必要はない。したが って、厚みの薄い光架橋性樹脂層を用いることができる。また、光架橋性樹脂層除去液に 対して溶解性を有すことが必要である。

# [0038]

未反応光架橋性樹脂層除去液としては、光架橋性樹脂層を溶解もしくは分散可能な液であり、使用する光架橋性樹脂層の組成に見合った現像液を用いる。一般的には、アルカリ水溶液が有用に使用され、たとえば、例えばケイ酸アルカリ金属塩、アルカリ金属水酸化物、リン酸および炭酸アルカリ金属塩、リン酸および炭酸アンモニウム塩等の無機塩基性化合物の水溶液、エタノールアミン類、エチレンジアミン、プロバンジアミン類、トリエチレンテトラミン、モルホリン等の有機塩基性化合物等を用いることができる。これら水溶液は、濃度、スプレー圧等を調整する必要がある。光架橋性樹脂層の除去は、光架橋性樹脂層除去液による処理に続いて、水洗や酸処理を行うことによって、速やかに停止させることができる。エッチングレジスト層として使用した後の光架橋性樹脂層架橋部を除去するには、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、メタ珪酸ナトリウム等を含む強アルカリ水溶液、アルコール、ケトン等の有機溶剤を使用することができる。

# [0039]

光架橋性樹脂層の架橋反応は、レーザー直接描画、フォトマスクを介した密着露光、投影露光によって行われる。超高圧水銀灯、高圧水銀灯、メタルハライドランプ、キセノンランプ等を用いることができる。

#### [0040]

本発明に係わる金属導電層のエッチングに使用されるエッチング液は、金属導電層を溶解除去できるものであれば良い。例えば、アルカリ性アンモニア、硫酸一過酸化水素、塩化第二銅、過硫酸塩、塩化第二鉄、等の一般的なエッチング液を使用できる。また、装置や方法としては、例えば、水平スプレーエッチング、浸漬エッチング、等の装置や方法を使用できる。これらの詳細は、「プリント回路技術便覧」(社団法人日本プリント回路工業会編、1987年刊行、日刊工業新聞社発行)に記載されている。また、本発明に用いることができるめっき処理方法も、例えば、同書に記載されている。

#### $[0\ 0\ 4\ 1]$

以下実施例によって本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこの実施例に限定されるものではない。

#### 【実施例1】

[0042]

第一樹脂層形成

表1の組成からなる塗布液を用い、厚さ25μmのポリエチレンテレフタレートフィルム(三菱化学ポリエステルフィルム製)上に、カーテンコート法を用いて、アルカリ可溶性樹脂からなる第一樹脂層(乾燥後のフィルム厚さ 15μm)を製造した。

 $[0\ 0\ 4\ 3\ ]$ 

【表 1】

n-ブチルメタクリレート/n-ブチルアクリレート/メタクリル酸 共重合体(分子量2万、モノマー組成比(質量)=4/3/3)

15質量部

ジブチルフタレート

2. 5質量部

1-メトキシ-2-プロパノール

82.5質量部

#### $[0 \ 0 \ 4 \ 4]$

 $200\times200\times0.4$  mmの銅箔 $12\mu$ m厚の銅張り積層板を用い、ドリルで0.15 mmの径の貫通孔を複数形成し、無電解銅めっき一電解銅めっき処理(奥野製薬(株)、OPCプロセスM)を実施し、表面および貫通孔内壁に約 $12.5\mu$ m厚の銅めっき層を形成した。次に、ドライフィルム用ラミネーターを用いて120℃予熱条件で、上記第一樹脂層を熱圧着した。その後、常温下でポリエチレンテレフタレートフィルムを剥離した。

# [0045]

#### 第二樹脂層形成

第一樹脂層表面にコロナ帯電機(帯電トランス出力;+5.0 k V)を用いて両面に電荷を与えた。表面電位を測定したところ、表面金属導電層上の第一樹脂層部は+100 V、孔上の第一樹脂層部は+300 Vであり、表面金属導電層上と孔上で帯電位差が生じていることが確認された。次に、三菱OPCプリンティングシステム用正電荷トナー(三菱製紙(株)製、「ODP-TW」)を用いて、バイアス電圧+200 Vを印加して反転現像を行い、トナーを表面金属導電層上の第一樹脂層全面に電着させた。続いて70℃で2分間加熱してトナーを定着させ、良好な第二樹脂層を得た。

#### $[0\ 0\ 4\ 6]$

#### 孔上第一樹脂層除去

第二樹脂層が設けられていない孔上の第一樹脂層のみを、1 質量% 炭酸ナトリウム水溶液(30  $\mathbb{C}$ )を用いて溶解除去した。スルーホール部を顕微鏡で観察したところ、図 20 で示した穴開け加工時のスルーホール径  $L1=150\mu$  m、銅めっき時のスルーホール径  $L2=125\mu$  m、第一樹脂層除去部の径  $L3=110\mu$  mであった。

#### $[0\ 0\ 4\ 7\ ]$

#### 第三樹脂層形成

第二樹脂層表面にコロナ帯電機(帯電トランス出力;+4.2 kV)を用いて両面に電荷を与えた。表面電位を測定したところ、250Vであった。次に、アクリル樹脂性エマルジョン(特開2002-296847公報の実施例1記載のトナー)を用いて、バイアス電圧+200Vを印加して反転現像を行い、孔内部の金属導電層上にトナーを付着させた。90度で2分間、トナーを熱定着し、第三樹脂層を得た。

#### [0048]

#### 第一樹脂層除去、第二樹脂層除去

第二樹脂層をキシレンで除去し、次いで第一樹脂層を1% 炭酸ナトリウム水溶液で溶解除去し、水洗後90℃で20分間乾燥することにより、孔内部の金属導電層が第三樹脂層で被覆された基板を得た。

#### [0049]

スルーホール部を顕微鏡で観察したところ、図 2 1 で示した穴開け加工時のスルーホール径 L 4 = 1 5 0  $\mu$  m、 銅めっき時のスルーホール径 L 5 = 1 2 5  $\mu$  m、第三樹脂層被覆

部の径L6=110μmであった。

# 【実施例2】

[0050]

#### 第一樹脂層形成

表1の組成からなる塗布液を用い、厚さ25μmのポリエチレンテレフタレートフィルム(三菱化学ポリエステルフィルム製)上に、カーテンコート法を用いて、アルカリ可溶性樹脂からなる第一樹脂層(乾燥後のフィルム厚さ 15μm)を製造した。

# [0051]

 $200 \times 200 \times 0.4 \text{ mm}$ の銅箔  $12 \mu \text{ m}$ 厚の銅張り積層板を用い、ドリルで0.15 mmの径の貫通孔を複数形成し、無電解銅めっき一電解銅めっき処理(奥野製薬(株)、OPCプロセスM)を実施し、表面および貫通孔内壁に約  $12.5 \mu \text{ m}$ 厚の銅めっき層を形成した。次に、ドライフィルム用ラミネーターを用いて  $120 \mathbb{C}$ 予熱条件で、上記第一樹脂層を熱圧着した。その後、常温下でポリエチレンテレフタレートフィルムを剥離した。

#### [0052]

#### 第二樹脂層形成

第一樹脂層表面にコロナ帯電機(帯電トランス出力;+5.0kV)を用いて両面に電荷を与えた。表面電位を測定したところ、表面金属導電層上の第一樹脂層部は+100V、孔上の第一樹脂層部は+300Vであり、表面金属導電層上と孔上で帯電位差が生じていることが確認された。次に、三菱OPCプリンティングシステム用正電荷トナー(三菱製紙(株)製、「ODP-TW」)を用いて、バイアス電圧+200Vを印加して反転現像を行い、トナーを表面金属導電層上の第一樹脂層全面に電着させた。続いて70℃で2分間加熱してトナーを定着させ、良好な第二樹脂層を得た。

# [0053]

# 孔上第一樹脂層除去

第二樹脂層が設けられていない孔上の第一樹脂層のみを、1 質量% 炭酸ナトリウム水溶液(30  $\mathbb C$ )を用いて溶解除去した。スルーホール部を顕微鏡で観察したところ、図 20 で示した穴開け加工時のスルーホール径  $L1=150\mu$  m、銅めっき時のスルーホール径 L2、= $125\mu$  m、第一樹脂層除去部の径  $L3=160\mu$  mであった。

#### $[0\ 0\ 5\ 4]$

#### 第三樹脂層形成

第二樹脂層表面にコロナ帯電機(帯電トランス出力;+4.2 kV)を用いて両面に電荷を与えた。表面電位を測定したところ、250 Vであった。次に、アクリル樹脂性エマルジョン(特開2002-296847公報の実施例1記載のトナー)を用いて、バイアス電圧+200 Vを印加して反転現像を行い、孔内部の金属導電層上にトナーを付着させた。90度で2分間、トナーを熱定着し、第三樹脂層を得た。

#### [0055]

#### 第一樹脂層除去、第二樹脂層除去

第二樹脂層と第一樹脂層を、50  $\mathbb C$  の 3 % 水酸化ナトリウム水溶液で一括除去し、水洗後 90  $\mathbb C$  で 20 分間乾燥することにより、孔内部の金属導電層が第三樹脂層で被覆された基板を得た。スルーホール部を顕微鏡で観察したところ、図 22 で示した穴開け加工時のスルーホール径 L7=150  $\mu$  m、銅めっき時のスルーホール径 L8=125  $\mu$  m、第三樹脂層被覆部の径 L9=160  $\mu$  mであった。

#### 【実施例3】

[0056]

#### <u>第一樹脂層形成</u>

表1の組成からなる塗布液を用い、厚さ25μmのポリエチレンテレフタレートフィルム(三菱化学ポリエステルフィルム製)上に、カーテンコート法を用いて、アルカリ可溶性樹脂からなる第一樹脂層(乾燥後のフィルム厚さ 15μm)を製造した。

#### [0057]

 $200 \times 200 \times 0.4 \text{ mm}$ の銅箔  $12 \mu \text{ m}$ 厚の銅張り積層板を用い、ドリルで0.15 mmの径の貫通孔を複数形成し、無電解銅めっき一電解銅めっき処理(奥野製薬(株)、OPCプロセスM)を実施し、表面および貫通孔内壁に約  $12.5 \mu \text{ m}$ 厚の銅めっき層を形成した。次に、ドライフィルム用ラミネーターを用いて  $120 \mathbb{C}$ 予熱条件で、上記第一樹脂層を熱圧着した。その後、常温下でポリエチレンテレフタレートフィルムを剥離した。

#### [0058]

#### 第二樹脂層形成

第一樹脂層表面にコロナ帯電機(帯電トランス出力;+5.0 k V)を用いて両面に電荷を与えた。表面電位を測定したところ、表面金属導電層上の第一樹脂層部は+100 V、孔上の第一樹脂層部は+300 Vであり、表面金属導電層上と孔上で帯電位差が生じていることが確認された。次に、三菱OPCプリンティングシステム用正電荷トナー(三菱製紙(株)製、「ODP-TW」)を用いて、バイアス電圧+200 Vを印加して反転現像を行い、トナーを表面金属導電層上の第一樹脂層全面に電着させた。続いて70℃で2分間加熱してトナーを定着させ、良好な第二樹脂層を得た。

#### [0059]

#### 孔上第一樹脂層除去

#### $[0\ 0\ 6\ 0\ ]$

### 第二樹脂層除去および第三樹脂層形成

第二樹脂層をキシレンで除去した後、第一樹脂層表面に対して、コロナ帯電機(帯電トランス出力;+4.2kV)を用いて電荷を与えた。表面電位を測定したところ、260Vであった。次に、アクリル樹脂性エマルジョン(特開2002-296847公報の実施例1記載のトナー)を用いて、バイアス電圧+200Vを印加して反転現像を行い、孔内部の金属導電層上にトナーを付着させた。90度で2分間、トナーを熱定着し、第三樹脂層を得た。

# $[0\ 0\ 6\ 1]$

#### 第一樹脂層除去

# 【実施例4】

#### $[0\ 0\ 6\ 2]$

#### <u>第一樹脂層形成</u>

表1の組成からなる塗布液を用い、厚さ25μmのポリエチレンテレフタレートフィルム(三菱化学ポリエステルフィルム製)上に、カーテンコート法を用いて、アルカリ可溶性樹脂からなる第一樹脂層(乾燥後のフィルム厚さ 15μm)を製造した。

#### $[0\ 0\ 6\ 3]$

 $200\times200\times0.4$  mmの銅箔 $12\mu$  m厚の銅張り積層板を用い、ドリルで0.15 mmの径の貫通孔を複数形成し、無電解銅めっき一電解銅めっき処理(奥野製薬(株)、OPCプロセスM)を実施し、表面および貫通孔内壁に約 $12.5\mu$  m厚の銅めっき層を形成した。次に、ドライフィルム用ラミネーターを用いて120 C 予熱条件で、上記第一樹脂層を熱圧着した。その後、常温下でポリエチレンテレフタレートフィルムを剥離した

#### $[0\ 0\ 6\ 4]$

# 第二樹脂層形成

第一樹脂層表面にコロナ帯電機(帯電トランス出力;+5.0kV)を用いて両面に電荷を与えた。表面電位を測定したところ、表面金属導電層上の第一樹脂層部は+100V、孔上の第一樹脂層部は+300Vであり、表面金属導電層上と孔上で帯電位差が生じていることが確認された。次に、三菱OPCプリンティングシステム用正電荷トナー(三菱製紙(株)製、 $\GammaODP-TW$ 」)を用いて、バイアス電圧+200Vを印加して反転現像を行い、トナーを表面金属導電層上の第一樹脂層全面に電着させた。続いて700°で2分間加熱してトナーを定着させ、良好な第二樹脂層を得た。

[0065]

### 孔上第一樹脂層除去

[0066]

#### 第三樹脂層形成

第二樹脂層表面にコロナ帯電機(帯電トランス出力;+4.2 kV)を用いて両面に電荷を与えた。表面電位を測定したところ、250 Vであった。次に、アクリル樹脂性エマルジョン(特開2002-296847公報の実施例1記載のトナー)を用いて、バイアス電圧+200 Vを印加して反転現像を行い、孔内部の金属導電層上にトナーを付着させた。90度で2分間、トナーを熱定着し、第三樹脂層を得た。

 $[0\ 0\ 6\ 7\ ]$ 

# 第一樹脂層除去、第二樹脂層除去

第二樹脂層をキシレンで除去し、次いで第一樹脂層を1% 農酸ナトリウム水溶液で溶解除去し、水洗後 90  $\mathbb C$  で 20 分間乾燥することにより、孔内部の金属導電層が第三樹脂層で被覆された基板を得た。スルーホール部を顕微鏡で観察したところ、図 22 で示した穴開け加工時のスルーホール径L 7=150  $\mu$  m、銅めっき時のスルーホール径L 8=12 5  $\mu$  m、第三樹脂層被覆部の径L 9=160  $\mu$  mであった。

[0068]

#### 光架橋性樹脂層によるエッチングレジスト層形成

ドライフィルムフォトレジスト用ラミネーターを用いて、 $10\mu$ m厚の市販ドライフィルムレジストを基板両面に熱圧着し、金属導電層上に光架橋性樹脂層を設けた。回路バターンを描画したフォトマスク(導体幅および間隙: $50\mu$ m)を載せ、吸引密着機構を有する焼付用高圧水銀灯光源装置(ユニレックURM300、ウシオ電機製)を用い、30秒間紫外線露光を行った。さらに、基板を反転して、逆面の光架橋性樹脂層に対しても同様に露光を行い、回路バターンの架橋部を形成した。マイラーフィルムを剥離した後、未硬化の光架橋性樹脂層を、1質量% 炭酸ナトリウム水溶液(30°)を用いて溶出除去し、架橋部からなるエッチングレジスト層を形成した。

[0069]

#### 回路基板の製造

塩化第二鉄系のエッチング液(40  $\mathbb C$ 、スプレー圧 3.0 k g/c m  $^2$ )で処理し、露出している電解銅めっき層、無電解銅めっき層、銅張積層板の銅層を除去した。エッチングレジスト層として使用した光架橋性樹脂層の架橋部および第三樹脂層を3質量%水酸化ナトリウム水溶液(40  $\mathbb C$ )およびメチルエチルケトンで除去し、回路基板を得た。得られた回路基板を顕微鏡観察したところ、図23で示した穴開け加工時のスルーホール径 L10=150  $\mu$  m、銅めっき時のスルーホール径L11=125  $\mu$  m、ランド径L12=150  $\mu$  mであった。また、回路部およびスルーホール部に断線は確認されなかった。

【実施例5】

[0070]

第一樹脂層形成

表1の組成からなる塗布液を用い、厚さ25μmのポリエチレンテレフタレートフィルム(三菱化学ポリエステルフィルム製)上に、カーテンコート法を用いて、アルカリ可溶性樹脂からなる第一樹脂層(乾燥後のフィルム厚さ 15μm)を製造した。

#### $[0 \ 0 \ 7 \ 1]$

 $200\times200\times0.4$ mmの銅箔 $12\mu$ m厚の銅張り積層板を用い、ドリルで0.15mmの径の貫通孔を複数形成し、無電解銅めっき一電解銅めっき処理(奥野製薬(株)、OPCプロセスM)を実施し、表面および貫通孔内壁に約 $12.5\mu$ m厚の銅めっき層を形成した。次に、ドライフィルム用ラミネーターを用いて120℃予熱条件で、上記第一樹脂層を熱圧着した。その後、常温下でポリエチレンテレフタレートフィルムを剥離した。

# [0072]

#### 第二樹脂層形成

第一樹脂層表面にコロナ帯電機(帯電トランス出力;+5.0kV)を用いて両面に電荷を与えた。表面電位を測定したところ、表面金属導電層上の第一樹脂層部は+100V、孔上の第一樹脂層部は+300Vであり、表面金属導電層上と孔上で帯電位差が生じていることが確認された。次に、三菱OPCプリンティングシステム用正電荷トナー(三菱製紙(株)製、「ODP-TW」)を用いて、バイアス電圧+200Vを印加して反転現像を行い、トナーを表面金属導電層上の第一樹脂層全面に電着させた。続いて70℃で2分間加熱してトナーを定着させ、良好な第二樹脂層を得た。

#### [0073]

#### 孔上第一樹脂層除去

## $[0 \ 0 \ 7 \ 4]$

# 第三樹脂層形成

第二樹脂層表面にコロナ帯電機(帯電トランス出力;+4.2 k V)を用いて両面に電荷を与えた。表面電位を測定したところ、250 V であった。次に、アクリル樹脂性エマルジョン(特開2002-296847公報の実施例1記載のトナー)を用いて、バイアス電圧+200 V を印加して反転現像を行い、孔内部の金属導電層上にトナーを付着させた。90度で2分間、トナーを熱定着し、第三樹脂層を得た。

#### [0075]

# 第一樹脂層除去、第二樹脂層除去

第二樹脂層と第一樹脂層を、50℃の3%水酸化ナトリウム水溶液で一括除去し、水洗後90℃で20分間乾燥することにより、孔内部の金属導電層が第三樹脂層で被覆された基板を得た。

#### [0076]

スルーホール部を顕微鏡で観察したところ、図 2 2 で示した穴開け加工時のスルーホール径 L 7 = 1 5 0  $\mu$  m、銅めっき時のスルーホール径 L 8 = 1 2 5  $\mu$  m、第三樹脂層被覆部の径 L 9 = 1 9 0  $\mu$  m であった。

#### [0077]

#### 光架橋性樹脂層によるエッチングレジスト層形成

ドライフィルムフォトレジスト用ラミネーターを用いて、 $10\mu$ m厚の市販ドライフィルムレジストを基板両面に熱圧着し、金属導電層上に光架橋性樹脂層を設けた。回路バターンを描画したフォトマスク(導体幅および間隙: $50\mu$ m)を載せ、吸引密着機構を有する焼付用高圧水銀灯光源装置(ユニレックURM300、ウシオ電機製)を用い、30秒間紫外線露光を行った。さらに、基板を反転して、逆面の光架橋性樹脂層に対しても同様に露光を行い、回路バターンの架橋部を形成した。マイラーフィルムを剥離した後、未硬化の光架橋性樹脂層を、1質量% 炭酸ナトリウム水溶液(30  $\mathbb C$ )を用いて溶出除去し

、架橋部からなるエッチングレジスト層を形成した。

#### [0078]

# 回路基板の製造

塩化第二鉄系のエッチング液(40 C、スプレー圧 3.0 k g/c m $^2$ )で処理し、露出している電解銅めっき層、無電解銅めっき層、銅張積層板の銅層を除去した。エッチングレジスト層として使用した光架橋性樹脂層の架橋部および第三樹脂層を3質量%水酸化ナトリウム水溶液(40 C)およびメチルエチルケトンで除去し、回路基板を得た。得られた回路基板を顕微鏡観察したところ、スルーホール周囲部の金属導電層であるランドは、スルーホールと同心円状に形成されていた。図23で示した穴開け加工時のスルーホール径L10=150 $\mu$ m、銅めっき時のスルーホール径L11=125 $\mu$ m、ランド径L12=180 $\mu$ mであった。また、回路部およびスルーホール部に断線は確認されなかった。

## 【実施例6】

[0079]

# 第一樹脂層形成

表1の組成からなる塗布液を用い、厚さ25μmのポリエチレンテレフタレートフィルム(三菱化学ポリエステルフィルム製)上に、カーテンコート法を用いて、アルカリ可溶性樹脂からなる第一樹脂層(乾燥後のフィルム厚さ 15μm)を製造した。

#### [080]

 $200 \times 200 \times 0$ . 4 mmの銅箔  $12 \mu \text{ m}$ 厚の銅張り積層板を用い、ドリルで0. 15 mmの径の貫通孔を複数形成し、無電解銅めっき一電解銅めっき処理(奥野製薬(株)、OPCプロセスM)を実施し、表面および貫通孔内壁に約 12.  $5 \mu \text{ m}$ 厚の銅めっき層を形成した。次に、ドライフィルム用ラミネーターを用いて  $120 \mathbb{C}$ 予熱条件で、上記第一樹脂層を熱圧着した。その後、常温下でポリエチレンテレフタレートフィルムを剥離した。

#### [0081]

# 第二樹脂層形成

第一樹脂層表面にコロナ帯電機(帯電トランス出力;+5.0 k V)を用いて両面に電荷を与えた。表面電位を測定したところ、表面金属導電層上の第一樹脂層部は+100 V、孔上の第一樹脂層部は+300 Vであり、表面金属導電層上と孔上で帯電位差が生じていることが確認された。次に、三菱OPCプリンティングシステム用正電荷トナー(三菱製紙(株)製、「ODP-TW」)を用いて、バイアス電圧+200 Vを印加して反転現像を行い、トナーを表面金属導電層上の第一樹脂層全面に電着させた。続いて70℃で2分間加熱してトナーを定着させ、良好な第二樹脂層を得た。

#### [0082]

#### 孔上第一樹脂層除去

#### [0083]

#### 第二樹脂層除去および第三樹脂層形成

第二樹脂層をキシレンで除去した後、第一樹脂層表面に対して、コロナ帯電機(帯電トランス出力;+4.2 k V)を用いて電荷を与えた。表面電位を測定したところ、260 Vであった。次に、アクリル樹脂性エマルジョン(特開2002-296847公報の実施例1記載のトナー)を用いて、バイアス電圧+200 Vを印加して反転現像を行い、孔内部の金属導電層上にトナーを付着させた。90度で2分間、トナーを熱定着し、第三樹脂層を得た。

#### [0084]

#### 第一樹脂層除去

第一樹脂層を1% 農酸ナトリウム水溶液で溶解除去し、水洗後90℃で20分間乾燥することにより、孔内部および孔周辺部の金属導電層が第三樹脂層で被覆された基板を得た

[0085]

スルーホール部を顕微鏡で観察したところ、図 2 1 で示した欠開け加工時のスルーホール径 L 4=1 5 0  $\mu$  m、銅めっき時のスルーホール径 L 5=1 2 5  $\mu$  m、第三樹脂層被覆部の径 L 6=1 6 0  $\mu$  m であった。

[0086]

# エッチングレジスト層形成

表2の組成からなる塗布液を用い、厚さ $25\mu$ mのポリエチレンテレフタレートフィルム(三菱化学ポリエステルフィルム製)上に、カーテンコート法を用いて、光導電層からなるフィルム(乾燥後のフィルム厚さ  $10\mu$ m)を製造した。上記光導電層フィルムを基板両面に熱圧着し、金属導電層上に光導電層を設けた。回路バターンを描画したフォトマスク(導体幅および間隙: $50\mu$ m)を載せ、吸引密着機構を有する焼付用高圧水銀灯光源装置(ユニレックURM300、ウシオ電機製)を用い、30秒間紫外線露光を行った。さらに、基板を反転して、逆面の光架橋性樹脂層に対しても同様に露光を行った。

[0087]

【表 2】

n-ブチルメタクリレート/n-ブチルアクリレート/メタクリル酸 共重合体(分子量2万、モノマー組成比(質量)=4/3/3)	15質量部
式(A)で示される化合物	5 質量部
1-メトキシー2-プロパノール	80質量部

【0088】

[0089]

該露光処理が終了した基板に対し、コロナ帯電装置(帯電トランス出力+5.0V)を用いて、両面を帯電させ、静電潜像を形成した。帯電処理1分後の未露光部の表面電位は330 V、露光部の表面電位は100 Vであった。続いて、三菱OPCプリンティングシステム正電荷トナー(ODP-TW、三菱製紙製)を用いて、バイアス電圧220 Vを印加して、反転現像を行い、光導電層上の回路形成部にトナー画像を得た。90 Cで2 分間、トナーを熱定着した。トナーで被覆されていない光導電層を、1質量% 炭酸ナトリウム水溶液(30 C)を用いて溶出除去し、回路未形成部の電解銅めっき層を露出させた。

[0090]

回路基板の製造

塩化第二鉄系のエッチング液(40  $\mathbb{C}$  、スプレー圧  $3.0 \text{ kg/cm}^2$ )で処理し、

露出している電解銅めっき層、無電解銅めっき層、銅張積層板の銅層を除去した。エッチングレジスト層として使用したトナー、光導電層、および第三樹脂層を3質量%水酸化ナトリウム水溶液(40℃)およびメチルエチルケトンで除去し、回路基板を得た。得られた回路基板を顕微鏡観察したところ、スルーホール周囲部の金属導電層であるランドは、スルーホールと同心円状に形成されていた。図24で示した穴開け加工時のスルーホール径L13=150μm、銅めっき時のスルーホール径L14=125μm、ランド径L15=150μmであった。また、回路部およびスルーホール部に断線は確認されなかった

#### $[0\ 0\ 9\ 1]$

(比較例 1)

 $200\times200\times0$ . 4 mmの銅箔  $12\mu$  m厚の銅張り積層板を用い、ドリルで0.15 mmの径の貫通孔を複数形成し、無電解銅めっき一電解銅めっき処理(奥野製薬(株)、OPC プロセスM)を実施し、表面および貫通孔内壁に約  $12.5\mu$  m厚の銅めっき層を形成した。ドライフィルム用ラミネーターを用いて、市販の  $10\mu$  m厚の市販ドライフィルムレジストを基板両面に熱圧着し、金属導電層上に光架橋性樹脂層を設けた。回路バターンを描画したフォトマスク(導体幅および間隙: $50\mu$  m、ランド径:0.25m m  $\phi$ )を載せ、吸引密着機構を有する焼付用高圧水銀灯光源装置(ユニレック URM300、ウシオ電機製)を用い、30 秒間紫外線露光を行った。さらに、基板を反転して、逆面の光架橋性樹脂層に対しても同様に露光を行い、回路バターンの架橋部を形成した。マイラーフィルムを剥離した後、未硬化の光架橋性樹脂層を、1 質量% 農酸ナトリウム水溶液(30  $\mathbb C$  )を用いて溶出除去し、架橋部からなるエッチングレジスト層を形成した。

## [0092]

塩化第二鉄系のエッチング液(40  $\mathbb C$ 、スプレー圧 3.0 k g/c m  $^2$ )で処理し、露出している電解銅めっき層、無電解銅めっき層、銅張積層板の銅層を除去した。エッチング処理終了後の光架橋性樹脂層を確認したところ、スルーホール部で剥がれているものがあった。エッチングレジスト層として使用した光架橋性樹脂層の架橋部を3質量%水酸化ナトリウム水溶液(40  $\mathbb C$ )で除去し、回路基板を得た。得られた回路基板を顕微鏡観察したところ、穴開け加工時のスルーホール径は150  $\mu$  m、銅めっき時のスルーホール径は125  $\mu$  m、ランド径240  $\mu$  mであったが、ランド部で位置ずれが確認された。また、光架橋性樹脂層が剥がれていたスルーホール部に断線が確認された。

#### 【産業上の利用可能性】

[0093]

本発明は、プリント配線板、半導体装置等の回路基板の製造方法に利用することができる。

#### 【図面の簡単な説明】

 $[0\ 0\ 9\ 4]$ 

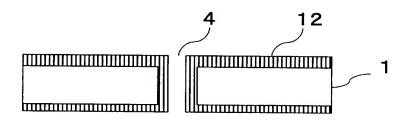
- 【図1】本発明の回路基板の製造方法の一工程を表す断面図。
- 【図2】本発明の回路基板の製造方法において、図1に続く一工程を表す断面図。
- 【図3】本発明の回路基板の製造方法において、図2に続く一工程を表す断面図。
- 【図4】本発明の回路基板の製造方法において、図3に続く一工程を表す断面図。
- 【図5】本発明の回路基板の製造方法において、図4に続く一工程を表す断面図。
- 【図6】本発明の回路基板の製造方法において、図5に続く一工程を表す断面図。
- 【図7】本発明の回路基板の製造方法において、図6に続く一工程を表す断面図。
- 【図8】本発明の回路基板の製造方法の一工程を表す断面図。
- 【図9】本発明の回路基板の製造方法の一工程を表す断面図。
- 【図10】本発明の回路基板の製造方法の一工程を表す断面図。
- 【図11】本発明の回路基板の製造方法において、図10に続く一工程を表す断面図
- 【図12】本発明の回路基板の製造方法において、図11に続く一工程を表す断面図

- 【図13】本発明の回路基板の製造方法において、図12に続く一工程を表す断面図
- 【図14】本発明の回路基板の製造方法において、図13に続く一工程を表す断面図
- 。 •
- 【図15】本発明の回路基板の製造方法の一工程を表す断面図。
- 【図16】本発明の回路基板の製造方法の一工程を表す断面図。
- 【図17】本発明の回路基板の製造方法の一工程を表す断面図。
- 【図18】本発明の回路基板の製造方法の一工程を表す断面図。
- 【図19】本発明の回路基板の製造方法の一工程を表す断面図。
- 【図20】本発明の回路基板の製造方法の一工程を表す断面図。
- 【図21】本発明の回路基板の製造方法の一工程を表す断面図。
- 【図22】本発明の回路基板の製造方法の一工程を表す断面図。
- 【図23】本発明の回路基板の製造方法の一工程を表す断面図。
- 【図24】本発明の回路基板の製造方法の一工程を表す断面図。
- 【図25】貫通孔および/または非貫通孔を有する多層回路基板の一例を表す断面図
- 【図26】孔とランドを表した概略図。
- 【図27】孔とランドの位置ずれを表した概略図。
- 【図28】サブトラクティブ法による回路基板の製造工程において、電着フォトレジストを設けた例を示す断面図。
- 【図29】サブトラクティブ法による回路基板の製造方法において、一工程を表す断面図。
- 【図30】サブトラクティブ法による回路基板の製造方法において、図29に続く一工程を表す断面図。
- 【図31】サブトラクティブ法による回路基板の製造方法において、図30に続く一 工程を表す断面図。
- 【図32】サブトラクティブ法による回路基板の製造方法において、図31に続く一工程を表す断面図。

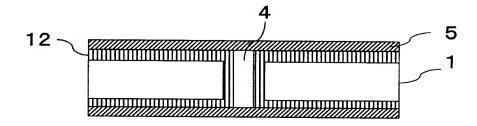
# 【符号の説明】

- [0095]
- 1 絶縁性基板
- 2 金属導電層
- 3 金属導電層
- 4 孔
- 5 第一樹脂層
- 6 第二樹脂層
- 7 第三樹脂層
- 8 光架橋性樹脂層
- 9 スルーホール (貫通孔)
- 10 バイアホール(非貫通孔)
- 11 架橋後の光架橋性樹脂層
- 12 金属導電層
- 13 エッチングレジスト層
- 14 電着フォトレジスト
- 16 インタースティシャルバイアホール
- 17 孔
- 18 ランド

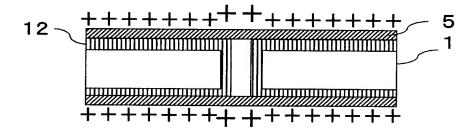
【書類名】図面【図1】



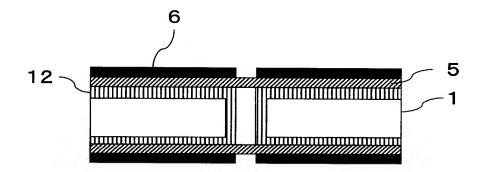
# 【図2】

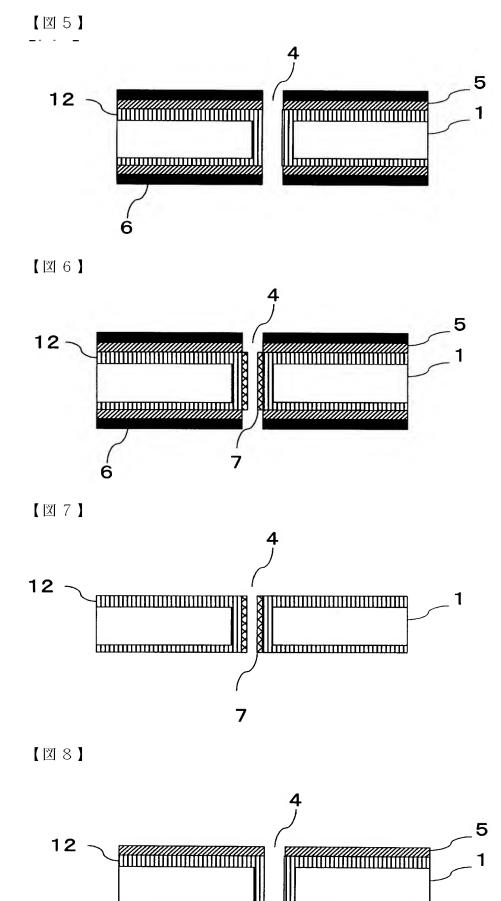


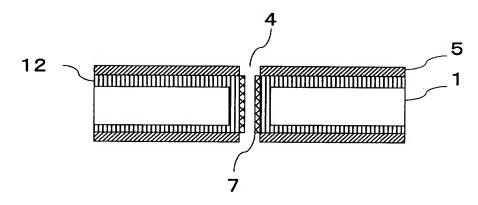
# 【図3】



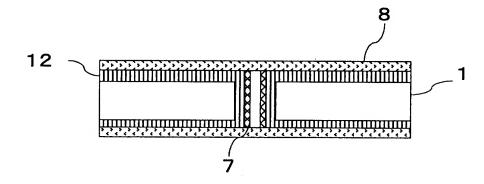
# 【図4】



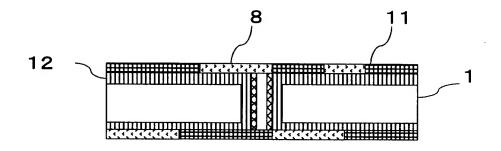




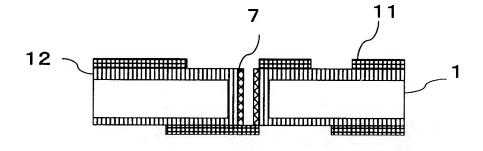
【図10】

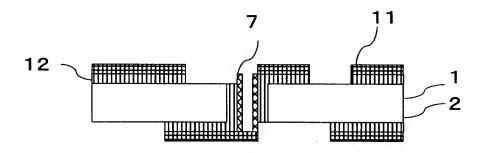


【図11】

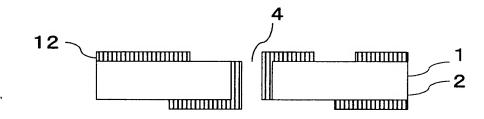


【図12】

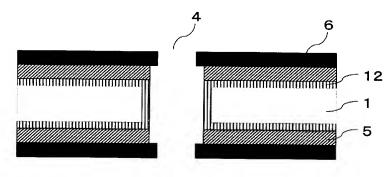




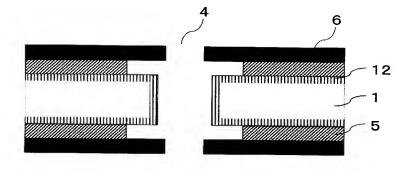
【図14】



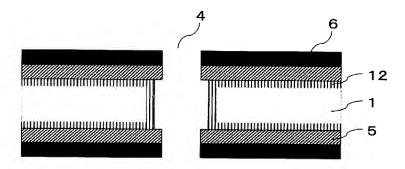
【図15】



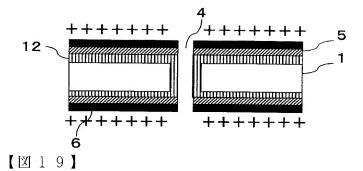
【図16】

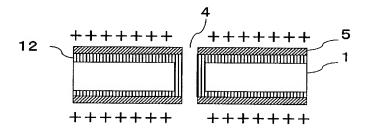


# 【図17】

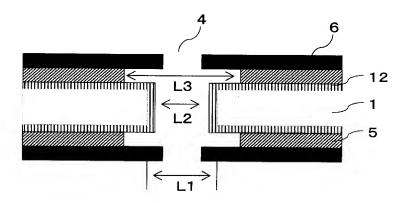


【図18】

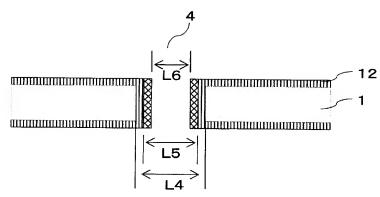




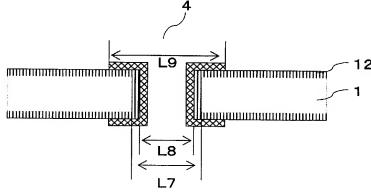
【図20】



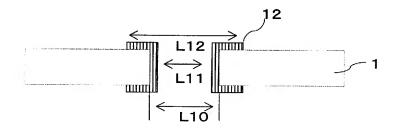
# 【図21】



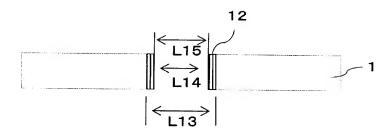
# 【図22】

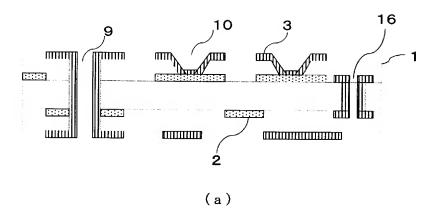


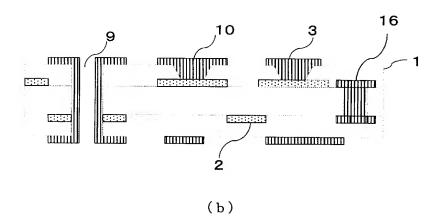
# 【図23】



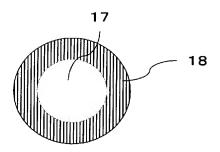
# 【図24】

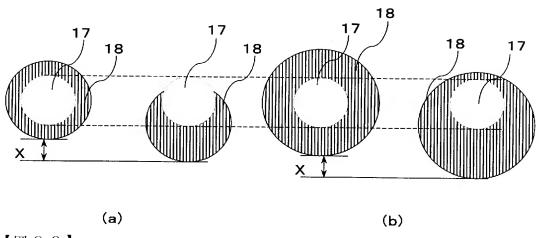




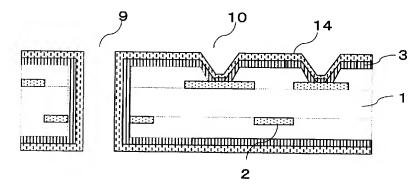


【図26】

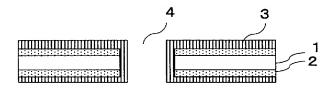




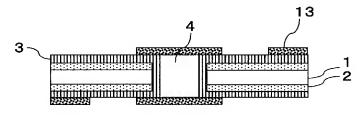
【図28】



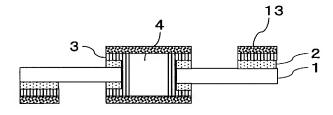
【図29】



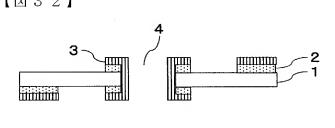
【図30】



【図31】



# 【図32】



【書類名】要約書

【要約】

【課題】本発明の課題は、回路基板の高密度化のために要求されているランドレスや狭小ランド幅の孔に対応した、位置合わせ精度の許容範囲が広い回路基板の製造方法を提供することにある。

【解決手段】表面および貫通孔および/または非貫通孔の内壁に金属導電層を有する絶縁性基板または絶縁性フィルムの表面に、第一樹脂層を形成する工程、第一樹脂層表面を一様に帯電させて、孔上の第一樹脂層と表面金属導電層上の第一樹脂層とに電位差を誘起させる工程、該電位差を利用して表面金属導電層上の第一樹脂層上に第二樹脂層を形成する工程、孔上の第一樹脂層を除去する工程、貫通孔および/または非貫通孔の内壁に第三樹脂層を形成する工程、第二樹脂層を除去する工程、第一樹脂層を除去する工程を含むことを特徴とする回路基板の製造方法。

【選択図】 なし

【書類名】手続補正書(方式)【提出日】平成16年 4月 9日【あて先】特許庁審査官 殿

【事件の表示】

【出願番号】 特願2004-59633

【補正をする者】

【識別番号】 000190688

【氏名又は名称】 新光電気工業株式会社

【発送番号】 028197

【手続補正】

【補正対象書類名】 特許願

【補正対象項目名】 特許出願人

【補正方法】 追加

【補正の内容】

【その他】 本件手続をしたことに相違ありません。

# 出願人履歷

000000598020001102 住所変更

東京都千代田区丸の内3丁目4番2号 三菱製紙株式会社 000190688 20031001 住所変更

長野県長野市小島田町80番地 新光電気工業株式会社